

⑩ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑪ DE 36 16 168 A1

⑬ Int. Cl. 4:

C 07 F 9/30

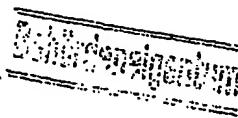
C 09 K 21/00

B 22 C 1/16

⑫ Aktenzeichen: P 36 16 168.3

⑭ Anmeldetag: 14. 5. 86

⑮ Offenlegungstag: 19. 11. 87



DE 36 16 168 A1

⑯ Anmelder:

Chemische Fabrik Badenhein Rudolf A. Oetker, 6501
Badenhein, DE

⑰ Erfinder:

Sommer, Klaus, Prof. Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE;
Dorn, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 6501 Badenhein,
DE; Scheuer, Gerhard F., Dipl.-Chem. Dr., 6500
Mainz, DE; Götzmann, Karl, 6501 Badenhein, DE

⑲ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

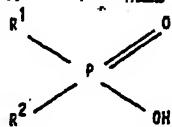
DE-PS 24 18 348

BE 875 530

DE-Buch: Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.
und Berlin: Gmelins Handbuch der anorganischen
Chemie: System Nr. 27, 1939, S.394;
System Nr. 28, 1961, S.1119-1121;

⑩ Magnesium- und Calcium-phosphinate und damit gebundene basische Feuerfestrohstoffe

Es werden Magnesium- und Calcium-Salze von Phosphin-
säuren der allgemeinen Formel

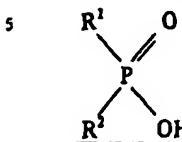


in der R¹ und R² verschiedene oder gleiche funktionelle
Gruppen bedeuten, und deren Herstellung beschrieben.
Diese Phosphinate eignen sich in hervorragender Weise als
Binder in basischen Feuerfestrohstoffen wie Magnesium-
oxid, Calciumoxid, Dolomit, Olivin, Forsterit und deren Mi-
schungen.

DE 36 16 168 A1

Patentansprüche

1) Magnesium- und Calciumsalze von Phosphinsäuren der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² die Bedeutung H, CH₃, C₂H₅, HOCH₂, HOC₂H₄, HOC₃H₆, CH₂COOH und CH(OH)COOH haben.

R¹ und R² können sowohl übereinstimmen, als auch unterschiedliche Bedeutung aufweisen.

15 2) Basische Feuerfestrohstoffe, bestehend aus Magnesiumoxid, Calciumoxid, Dolomit, Olivin, Forsterit oder deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Binder Magnesium- und Calciumphosphinate nach Anspruch 1) in Mengen von 0,3 bis 5% enthalten.

Beschreibung

20 Für die chemische Bindung inerter, kieselsäure- und aluminiumoxidhaltiger Rohstoffe können saure Phosphatbindemittel wie Phosphorsäure, Monoaluminiumphosphat usw. eingesetzt werden.

Wegen der spontanen Reaktion solcher sauren Bindemittel mit den Rohstoffen ist dies bei basischen Feuerfestmaterialien nicht möglich. Ideal geeignete chemische Bindemittel für basische Feuerfestrohstoffe wie Magnesiumoxid, Olivin usw. sind bis heute nicht bekannt. Man verwendet zur Herstellung chemisch gebundener feuerfester Steine und Massen aus basischen Rohstoffen überwiegend Bindemittel wie Wassergläser und Alkalipolyphosphate.

Mit diesen Bindemitteln lassen sich die Schwierigkeiten einigermaßen überwinden, jedoch sind solche verarbeitungsgerecht hergestellte Mischungen nur kurze Zeit lagerfähig, bzw. die Festigkeiten der damit hergestellten Steine verringern sich mit zunehmender Lagerzeit beträchtlich.

30 Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Nachteil dieser Bindemittel liegt in deren Gehalt an Alkalioxid. Dieser Alkaligehalt wirkt in diesen feuerfesten Baustoffen als Flußmittel und setzt die Feuerfestigkeit dieser Baustoffe herab. Durch das frühzeitige Auftreten von Glasphasen bei relativ niedrigen Anwendungstemperaturen wird auch die Temperaturwechselbeständigkeit solcher Baustoffe vermindert.

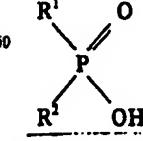
35 Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, chemische Bindemittel für basische Rohstoffe zu beschaffen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Bisher ist ein solches Bindemittel jedoch nicht bekannt geworden.

Die vorliegende Erfindung beschreibt nun solche chemische Bindemittel, d. h. alkalisfreie Produkte, welche bei normalen Umgebungstemperaturen nur langsam mit basischen Feuerfestrohstoffen reagieren und ausreichende Bindeergebnisse aufweisen.

40 Bei der Entwicklung dieses Produktes sind wir von der Überlegung ausgegangen, daß ein solches Bindemittel wasserlöslich sein muß, in alkalischen Medium beständig ist und filmbildende Eigenschaften aufweist, damit genügend hohe Grünfestigkeiten erzielt werden. Das Bindemittel sollte darüberhinaus bei Temperaturerhöhung mit den basischen Rohstoffen in Reaktion treten und bei Temperaturbeanspruchung weder giftige noch sonstwie schädliche Zersetzungprodukte bilden.

45 Es wurde nun gefunden, daß neutrale und basische Magnesium- und Calciumsalze von Phosphinsäuren ausgezeichnete Bindungseigenschaften für basische Feuerfestrohstoffe besitzen.

Die vorliegende Erfindung beschreibt Magnesium- und Calciumsalze von Phosphinsäure der allgemeinen Formel



55 in der R¹ und R² die Bedeutung H, CH₃, C₂H₅, HOCH₂, HOC₂H₄, HOC₃H₆, CH₂COOH und CH(OH)COOH haben.

R¹ und R² können sowohl übereinstimmen, als auch unterschiedliche Bedeutung aufweisen.

60 Die Magnesium- und Calcium-phosphinate erhält man durch Neutralisieren von Lösungen der entsprechenden Phosphinsäuren mit wäßrigen Aufschlämmungen von Magnesium- oder Calciumhydroxid bzw. Magnesium- oder Calciumoxid und Konzentrieren durch Verdampfung des Wassers bei Normal- oder Unterdruck. Zur Neutralisation ist es zweckmäßig, Reaktionstemperaturen um 50°C einzuhalten, um die Umsetzung hinreichend schnell durchführen zu können.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung sind unter Zusatz dieser Magnesium- und Calcium-Phosphinate hergestellte Feuerfestmaterialien. Solche Feuerfestmaterialien sind: Magnesiumoxid, Calciumoxid, Dolomit, Olivin und Forsterit oder deren Mischungen.

Beispiel 1:

88 g 75%ige hypophosphorige Säure und 170 g 37%iges Formaldehyd werden unter Röhren 30 min auf 50°C erwärmt. Dann steigert man allmählich die Temperatur auf 80° und hält 2 h bei dieser Temperatur. Im Vakuum wird auf die Hälfte eingeengt, wobei auch Überschüssiges Formaldehyd entfernt wird. Anschließend neutralisiert man unter Kühlen und kräftigem Röhren durch Zugabe von rund 20 g Magnesiumoxid. Die Lösung wird, falls erforderlich, mit Aktivkohle entfärbt, filtriert und im Vakuum eingeengt, wobei sich das Magnesium-hydroxymethylphosphinat als weißes Pulver abscheidet. Nach Trocknen im Vakuum zeigt es folgende Analysenwerte:

C: 17,7%, Mg: 8,9%, P: 22,9%

10

Beispiel 2:

Verfährt man analog Beispiel 1, neutralisiert jedoch mit 29 g Calciumhydroxid, so erhält man das Calciumsalz der Bis-(hydroxymethyl)-phosphinsäure, das folgende Analyse zeigt:

15

C: 16,2%, Ca: 14,0%, P: 21,2%

Beispiel 3:

20

81 g Methylphosphonigsäure werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 165 g 37%igem Formalin unter Röhren und Kühlen versetzt. Man steigert die Temperatur allmählich auf 75°C und hält 3 h bei dieser Temperatur. Anschließend wird wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Analyse: C: 19,6%, Mg: 10,3%, P: 25,2%

25

Beispiel 4:

93 g Dimethylphosphinsäure werden in 80 ml Wasser gelöst und vorsichtig durch Zugabe von 29 g Magnesiumhydroxid neutralisiert. Nach Aularbeiten nach Beispiel 1 erhält man ein weißes Pulver folgender Zusammensetzung:

30

C: 23,0%, Mg: 11,2%, P: 29,7%

Beispiel 5:

35

Aus Dimethylphosphinsäure und Kalkmilch erhält man in analoger Verfahrensweise zu Beispiel 4 Calciumdimethylphosphinat ...

Beispiel 6:

40

123 g Hydroxyethyl-methyl-phosphinsäure ergeben bei Neutralisation mit 29 g Magnesiumhydroxid nach Trocknen das Magnesiumphosphinat folgender Zusammensetzung:

C: 27,6%, Mg: 9,2%, P: 23,6%

45

Beispiel 7:

88 g 75%ige hypophosphorige Säure werden mit 85 g 37%iger Formalinlösung 2 h bei 50°C gehalten und anschließend 20 min auf 75°C erwärmt. Man läßt abkühlen, versetzt mit 150 g Glyoxylsäure (50%) und hält nochmals 2 h bei 75°C. Nach Neutralisation mit Magnesiumoxid wird mit Aktivkohle entfärbt und eingeengt. Das trockene Reaktionsprodukt zeigt folgende Zusammensetzung:

50

C: 18,3%, Mg: 12,3%, P: 15,8%

55

Beispiel 8:(Vergleichsbeispiel)

Aus einer handelsüblichen China-Sintermagnesia wird nachfolgende Versatzmischung für eine Stampfmasse hergestellt und gemischt:

65 Gew.% Körnung 1–3 mm;

60

10 Gew.% Körnung 0–1 mm;

23 Gew.% Mehl DIN 70 und

65

2 Gew.% feuerfester Ton DIN 70.

Zu der trocken vorgemischten Rohstoffmischung werden 2 Gew.% pulverförmiges Na-polyphosphat geben und nach Homogenisierung der Mischung soviel Wasser, daß die Gesamtfeuchte 5% beträgt. Aus dieser Stampfmasse werden auf der Fischer-Ramme Probekörper von Ø 50 mm × 50 mm hergestellt. Die Verdichtung erfolgt durch je 10 Schläge beidseitig. Das Ergebnis der Prüfungen dieser Probekörper ist in den nachfolgenden Tabellen 1–3 dargestellt.

Beispiel 9:

Die gleiche Versatzmischung aus China-Sintermagnesia wie in Beispiel 1 beschrieben, wird anstelle von Na-polyporphosphat mit 2,5% Magnesiumsalz der Dimethylolphosphinsäure (nach Beispiel 1) versetzt, mit Wasser auf eine Gesamtfeuchte von 5% gebracht und wie bei Beispiel 1 beschrieben zu Probekörpern verarbeitet. Auch hier sind die Prüfungsergebnisse in den nachfolgenden Tabellen 1–3 enthalten.

Beispiel 10:

Bei diesem Beispiel werden nach der unter 1 und 2 beschriebenen Arbeitsweise aus China-Magnesiasinter Probekörper hergestellt, jedoch unter Verwendung von 3,5% Magnesiumsalz der Dimethylolphosphinsäure (nach Beispiel 1).

Beispiel 11:

Aus den gleichen Rohstoffen und nach gleicher Arbeitsweise wie in Beispiel 8 beschrieben, wird eine Preßmasse mit einer Gesamtfeuchte von 3% hergestellt. Aus dieser Masse werden die Probekörper ($\varnothing 50 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$) auf einer Laborpresse mit einem Preßdruck von 50 N/mm^2 hergestellt. Die Tabellen 1–3 enthalten das Ergebnis der durchgeföhrten Prüfungen.

Beispiel 12:

Auch bei diesem Beispiel wird die Preßmasse mit den Rohstoffen und nach der Arbeitsweise von Beispiel 9 mit einer Gesamtfeuchte von 3% hergestellt und auf der Laborpresse mit einem Preßdruck von 50 N/mm^2 zu Probekörpern verarbeitet. Die Prüfungsergebnisse sind ebenfalls in den Tab. 1–3 enthalten.

Tabelle 1
Kahdruckfestigkeiten von Stampfmassen und Steinen aus China-Sintermagnesia N/mm^2

| | Beispiel | Raumgewicht | 120°C | 200°C | 400°C | 600°C | 800°C | 1000°C | 1200°C | 1400°C |
|--|----------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 8 | 2,65 | 19,5 | 19,5 | 20,5 | 18,5 | 14,0 | 11,0 | 14,5 | 14,5 |
| | 9 | 2,51 | 28,0 | 26,5 | 26,5 | 23,0 | 19,0 | 14,5 | 12,0 | 12,5 |
| | 10 | 2,58 | 30,0 | 29,0 | 26,5 | 27,5 | 20,5 | 17,0 | 15,5 | 13,5 |
| | 11 | 2,76 | 31,0 | 32,5 | 34,5 | 34,0 | 28,5 | 24,0 | 27,0 | 45,0 |
| | 12 | 2,78 | 39,5 | 45,0 | 51,0 | 48,5 | 39,5 | 27,5 | 27,5 | 40,0 |

Tabelle 2
Druckerweichung von Stampfmassen aus China-Sintermagnesia
Belastung $0,05 \text{ N/mm}^2$ – nicht vorgebrannt

| | | $t = 0$ | $t = 0,5$ | $t = 1,0$ | $t = 2,0$ | $t = 3,0$ | Dehnung bei $t=0$ |
|--|----------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| | Beispiel 8 | 960°C | 1175°C | 1250°C | 1400°C | — | 1,15 % |
| | Beispiel 9 | 1010°C | 1300°C | 1440°C | 1515°C | 1550°C | 1,08 % |
| | Beispiel 10 | 1010°C | 1285°C | 1365°C | 1490°C | 1530°C | 0,92 % |
| | China-Sinter ohne Bindemittel | 1120°C | 1240°C | 1295°C | 1410°C | 1495°C | 0,96 % |

Druckerweichung von Steinen aus China-Sintermagnesia
Belastung bei $0,2 \text{ N/mm}^2$ – vorgebrannt bei 1500°C

| | | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Beispiel 11 | 1230°C | 1355°C | 1480°C | — | — | 1,43 % |
| Beispiel 12 | 1280°C | 1420°C | 1485°C | 1520°C | 1525°C | 1,39 % |
| China-Sinter ohne Bindemittel | 1280°C | 1400°C | 1435°C | 1470°C | 1480°C | 1,57 % |

Tabelle 3
Festigkeiten von Probekörpern aus Sintermagnesia
nach Lagerung der fertigen Masse vor der Probekörperherstellung

| | sofort verpreßt | 2 h gelagert | 4 h gelagert | 6 h gelagert | 5 |
|------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|
| Beispiel 8 | 100 % | 55 % | 60 % | 67 % | |
| Beispiel 9 | 100 % | 94 % | 91 % | 73 % | 10 |

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

In einem Laborzwangsmischer wurden nachfolgende Kornfraktionen einer handelsüblichen Korea-Sintermagnesia vorgemischt:

65 Gew.% Körnung 1–3 mm,

23 Gew.% Mehl DIN 70 und

10 Gew.% Körnung 0–1 mm,

2 Gew.% feuerfester Ton.

Zu diesem trockenen Gemisch wurden 2 Gew.% pulverförmiges Na-polyphosphat gegeben, homogenisiert und dann durch Zugabe von 7% Wasser eine Stampfmasse hergestellt. Aus dieser Stampfmasse wurden Probekörper durch Verdichtung auf der Fischer-Ramme mit 2 × 10 Schlägen, beidseitig, geformt. Die Prüfungsergebnisse dieser Probekörper sind in den Tabellen 4–6 enthalten.

Beispiel 14:

Nach der gleichen Arbeitsweise wie unter Beispiel 13 beschrieben und mit den gleichen Rohstoffen wurden Probekörper hergestellt. Anstelle von Na-polyphosphat wurden jedoch 2,5% Magnesiumsalz der Methyl-hydroxymethyl-phosphinsäure als Bindemittel verwendet.

Auch zu diesem Beispiel finden sich die Prüfungsergebnisse in den Tabellen 4–6.

Beispiel 15:

Dieses Beispiel entspricht in allen Einzelheiten dem vorstehenden Beispiel 14, jedoch wurden diesmal 3,5% Magnesiumsalz der Methyl-hydroxymethylphosphinsäure als Bindemittel verwendet.

Die Ergebnisse der Prüfungen finden sich in den Tabellen 4–6.

Tabelle 4
Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmassen aus Korea-Sintermagnesia N/mm²

| Raum- gewicht | 120°C | 200°C | 400°C | 600°C | 800°C | 1000°C | 1200°C | 1400°C |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Beispiel 13 | 2,32 | 15,0 | 13,0 | 13,5 | 11,5 | 9,0 | 6,0 | 8,5 |
| Beispiel 14 | 2,36 | 20,5 | 19,5 | 18,5 | 16,0 | 12,5 | 9,5 | 9,5 |
| Beispiel 15 | 2,46 | 22,5 | 23,5 | 22,5 | 21,0 | 16,5 | 12,5 | 12,0 |

Tabelle 5

Druckerweichung von Stampfmassen aus Korea-Sintermagnesia
Belastung 0,05 N/mm² – nicht vorgebrannt

| | 0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | Dehnung bei 0 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| Beispiel 13 | 940°C | 1080°C | 1140°C | 1290°C | 1430°C | 1,14 % |
| Beispiel 14 | 1010°C | 1270°C | 1390°C | 1485°C | 1525°C | 0,96 % |
| Beispiel 15 | 1010°C | 1320°C | 1385°C | 1450°C | 1490°C | 0,93 % |
| Korea-Sinter- magnesia ohne Bindemittel | 1060°C | 1240°C | 1290°C | 1390°C | 1455°C | 0,93 % |

Tabelle 6

Festigkeiten von Probekörpern aus Korea-Sintermagnesia
nach Lagerung der fertigen Masse vor der Probekörperherstellung

| | | sofort verpreßt | nach 2 h | 4 h gelagert | 6 h gelagert |
|----|-------------|--------------------|----------|-----------------|-----------------|
| | Beispiel 13 | 100 % | 22 % | 22 % | 35 % |
| 10 | Beispiel 14 | 100 % | 92,5 % | 82,5 % | 77,5 % |

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel)

Aus einer reinen, hochwertigen Sintermagnesia (Seewasser) wurde ein Stampfmasseversatz aus folgenden Kornfraktionen gemischt:

15 60 Gew.% Körnung 1—6 mm, 15 Gew.% Körnung 0—1 mm,

25 25 Gew.% Mehl DIN 70.

Dieser trockenen Rohstoffmischung wurden 2 Gew.% pulverförmiges Na-polyphosphat zugesetzt und homogen untergemischt. Durch Zugabe von 4% Wasser wurde eine Stampfmasse hergestellt, aus der auf der 20 Fischer-Ramme Probekörper geformt wurden. Die Verdichtung wurde durch je 10 Schläge, beidseitig, vorgenommen.

Beispiel 17:

25 Auf die gleiche Weise und mit dem gleichen Rohstoff wie unter Beispiel 16 beschrieben, wurde eine Stampfmasse hergestellt und zu Probekörpern verarbeitet. Als Bindemittel wurde lediglich 2,5% Magnesiumsalz einer Mischung aus Dimethylolphosphinsäure, Dimethylphosphinsäure und Hydroxethyl-methyl-phosphinsäure anstelle von Alkalipolyphosphat verwendet.

30 Beispiel 18:

Entspricht in allen Einzelheiten Beispiel 17, bis auf die Bindemittelmenge, die in diesem Beispiel 3,5% betrug.

Beispiel 19:

35 Dieses Beispiel entspricht Beispiel 16 mit dem Unterschied, daß die Gesamtfeuchte nur 3% betrug und die Probekörper auf einer Laborpresse mit einer Verdichtung von 50 N/mm² geformt wurden.

Beispiel 20:

40 Dieses Beispiel entspricht in allem dem Beispiel 17, jedoch wurde auch hierbei nur mit 3% Gesamtfeuchte gearbeitet und die Probekörper auf einer Laborpresse mit einem Druck von 50 N/mm² hergestellt.

Die Prüfungsergebnisse zu diesen Beispielen finden sich in den Tabellen 7 und 8.

Tabelle 7

Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmassen und Steinen aus Magnesiasinter N/mm²

| | Raum- gewicht | 120°C | 200°C | 400°C | 600°C | 800°C | 1000°C | 1200°C | 1400°C | |
|----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|------|
| | Beispiel 16 | 2,89 | 42,0 | 45,5 | 49,0 | 44,5 | 28,0 | 37,0 | 43,5 | 32,5 |
| 50 | Beispiel 17 | 2,94 | 47,5 | 47,5 | 49,5 | 52,5 | 38,5 | 36,5 | 36,0 | 36,0 |
| 55 | Beispiel 18 | 3,01 | 40,0 | 38,0 | 36,5 | 42,0 | 28,5 | 28,5 | 27,5 | 28,0 |
| | Beispiel 19 | 2,98 | 46,0 | 48,5 | 56,5 | 60,0 | 56,5 | 49,5 | 47,0 | 46,0 |
| 60 | Beispiel 20 | 3,10 | 68,0 | 75,0 | 77,0 | 68,5 | 63,0 | 54,0 | 47,5 | 48,5 |

Tabelle 8

Druckerweichung von Stampfmasse aus Magnesiasinter
Belastung 0,05 N/mm² – nicht vorgebrannt

| | <i>t</i> 0 | <i>t</i> 0,5 | <i>t</i> 1,0 | <i>t</i> 2,0 | <i>t</i> 3,0 | Dehnung bei 0 |
|------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Beispiel 16 | 1010°C | 1330°C | 1500°C | 1590°C | 1630°C | 1,42 % |
| Beispiel 17 | 1060°C | 1325°C | 1490°C | 1595°C | 1680°C | 1,19 % |
| Beispiel 18 | 1060°C | 1370°C | 1430°C | 1560°C | 1640°C | 1,17 % |
| Magnesiasinter ohne Bindemittel | 980°C | 1200°C | 1285°C | 1390°C | - | 1,32 % |

Druckerweichung von Steinen aus Magnesiasinter
Belastung 0,2 N/mm² – vorgebrannt bei 1500°C

| | | | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Beispiel 19 | 1370°C | 1475°C | 1495°C | 1500°C | - | 1,56 % |
| Beispiel 20 | 1330°C | 1525°C | 1555°C | 1570°C | - | 1,53 % |
| Magnesiasinter ohne Bindemittel | 1280°C | 1395°C | 1455°C | 1515°C | 1545°C | 1,55 % |

Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel)

Hier handelt es sich um die Herstellung einer Stampfmasse aus norwegischem Olivin. Der Versatz wurde in diesem Fall aus folgenden Rohstoffen und Körnungen gemischt:

80 Gew.% Olivin Körnung 0–3 mm,

20 Gew.% Magnesiasinter (Korea) 0–0,5 mm.

Die Mischung wurde mit 2 Gew.% Na-polyphosphat versetzt und mit 5% Wasser angefeuchtet.

Die Probekörper wurden auf der Fischer-Ramme mit 2 × 10 Schlägen, beidseitig, verdichtet.

Beispiel 22:

Entspricht bis auf den Zusatz von Na-polyphosphat dem Beispiel 21. Anstelle von Na-polyphosphat wurde 2,5% Ca-salz der Methylhydroxymethylphosphinsäure eingesetzt.

Die Prüfungsergebnisse zu diesen beiden Beispielen finden sich in den Tabellen 9 und 10.

In analoger Weise können die Magnesium- bzw. Calcium-Salze der übrigen beanspruchten Phosphinsäuren verwendet werden, wobei ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 9
Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmasse aus norweg. Olivin N/mm²

| | Raumgewicht | 120°C | 200°C | 400°C | 600°C | 800°C | 1000°C | 1200°C |
|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Beispiel 21 | 2,55 | 22,0 | 21,0 | 19,0 | 12,5 | 12,0 | 11,0 | 7,5 |
| Beispiel 22 | 2,66 | 35,0 | 37,0 | 37,5 | 30,5 | 19,0 | 16,5 | 12,0 |

Tabelle 10
Druckerweichung von Stampfmasse aus norweg. Olivin
Belastung 0,05 N/mm² – nicht vorgebrannt

| | <i>t</i> 0 | <i>t</i> 0,5 | <i>t</i> 1,0 | <i>t</i> 2,0 | <i>t</i> 3,0 | Dehnung bei 0 |
|-------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Beispiel 21 | 880°C | 1105°C | 1240°C | 1465°C | 1560°C | 0,94 % |
| Beispiel 22 | 1010°C | 1140°C | 1250°C | 1440°C | 1560°C | 1,02 % |

- Leerseite -

MicroPatent® Family Lookup

| Stage 1 Patent Family - "Complex" | | Priorities and Applications | |
|---|-------------|--|------------|
| CC DocNum | KD PubDate | CC AppNum | KD AppDate |
| <input type="checkbox"/> DE 3616168 | A1 19871119 | DE 3616168 | A 19860514 |
| <input type="checkbox"/> DE 3616168 | C2 19920312 | DE 3616168 | A 19860514 |
| 2 Publications found. | | | |
| Add Selected Documents to Order | | Display the Extended Patent Family | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.